

従事技術に記載

(19) 本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181305

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 08 L 101/00

C 08 L 101/00

C 08 K 9/20

C 08 K 9/20

9/02

9/02

C 09 K 21/02

C 09 K 21/02

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-267841

(71) 出願人 000162489

(22) 出願日 平成10年(1998) 9月22日

協和化学工業株式会社

香川県高松市屋島西町305番地

(31) 優先権主張番号 特願平9-268451

(72) 発明者 今橋 猛

香川県坂出市林田町4285 協和化学工業株式会社研究開発部内

(32) 優先日 平9(1997)10月1日

(72) 発明者 番月 桂子

香川県坂出市林田町4285 協和化学工業株式会社研究開発部内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 飯島 暢子

香川県坂出市林田町4285 協和化学工業株式会社研究開発部内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱安定性、耐酸性、耐水絶縁性、機械的強度、表面外観に優れ、かつ経済的な非ハロゲン系の難燃性樹脂組成物および成形品を得る。

【解決手段】 (A) 合成樹脂100重量部、(B) 水酸化マグネシウム粒子20～150重量部および(C) 水酸化アルミニウム粒子20～150重量部よりなる難燃性樹脂組成物であって、該水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子は、いずれも(i) 平均2次粒径、(ii) BET法比表面積、(iii) 鉄化合物およびマンガン化合物含有量、(iv) BET法比表面積/ブレン法比表面積比および(v) 水溶性ナトリウム塩含有量を特定の値とする非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

(2)

特開平11-181305

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 合成樹脂100重量部、(B) 水酸化マグネシウム粒子20～150重量部および(C) 水酸化アルミニウム粒子20～150重量部より実質的になる難燃性樹脂組成物であって、該水酸化マグネシウム粒子および該水酸化アルミニウム粒子は、いずれも下記(i)～(v)条件を満足する粒子であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

(i) マイクロトラック法により測定された平均2次粒子径が $0.4 \sim 4 \mu\text{m}$

(ii) BET法による比表面積が $1 \sim 15 \text{m}^2/\text{g}$

(iii) 鉄化合物およびマンガン化合物の合計含有量が金属(Fe+Mn)に換算して、200ppm以下

(iv) BET法による比表面積/ブレン法による比表面積の割合が $1 \sim 4$

(v) 水溶性のナトリウム塩の含有量が、ナトリウム金属換算で500ppm以下。

【請求項2】 (A) 合成樹脂100重量部、(B) 水酸化マグネシウム粒子25～125重量部および(C) 水酸化アルミニウム粒子25～125重量部より実質的になる請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 該水酸化マグネシウム粒子および該水酸化アルミニウム粒子は、いずれもマイクロトラック法により測定された平均2次粒子径が、 $0.6 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 該水酸化マグネシウム粒子および該水酸化アルミニウム粒子は、いずれもBET法による比表面積が $3 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 該水酸化マグネシウム粒子および該水酸化アルミニウム粒子は、いずれもBET法による比表面積/ブレン法による比表面積の割合が $1 \sim 3$ である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 該水酸化マグネシウム粒子および該水酸化アルミニウム粒子は、いずれも鉄、マンガン、コバルト、クロム、銅、バナジウムおよびニッケルの化合物の合計含有量が、金属に換算して200ppm以下である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項7】 該水酸化マグネシウム粒子および該水酸化アルミニウム粒子は、いずれも鉄化合物およびマンガン化合物の合計含有量が金属(Fe+Mn)に換算して100ppm以下である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】 該水酸化マグネシウム粒子および該水酸化マグネシウム粒子は、いずれも水溶性のナトリウム塩の含有量がナトリウム金属換算で300ppm以下である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項9】 該水酸化マグネシウム粒子は、高級脂肪酸類、チタネートカップリング剤、シランカップリング剤、アルミネートカップリング剤およびアルコールリン

酸エステル類からなる群から選ばれた少なくとも1種の表面処理剤で処理されている請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項10】 該水酸化アルミニウム粒子は、高級脂肪酸類、チタネートカップリング剤、シランカップリング剤、アルミネートカップリング剤およびアルコールリン酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも1種の表面処理剤で処理されている請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項11】 赤磷粉末、シリコンおよび炭素粉末からなる群から選ばれた少なくとも1種の難燃助剤を、さらに合成樹脂100重量部に対して $0.1 \sim 30$ 重量部含有する請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項12】 該水酸化マグネシウム粒子は、その表面がケイ素化合物、ホウ素化合物およびアルミニウム化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種により耐酸性被覆されている請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項13】 該合成樹脂は、ポリオレフィンまたはその共重合体である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項14】 UL94VEの難燃規格テストにおいてV-0グレードの評価を有する請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項15】 請求項1記載の難燃性樹脂組成物より形成された成形品。

【請求項16】 請求項1記載の難燃性樹脂組成物を $200^\circ\text{C}$ 以下の温度で射出成形することを特徴とする難燃性樹脂成形品の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は難燃剤としてのハロゲン化合物を含有しない難燃性樹脂組成物およびそれから形成された成形品に関する。さらに詳しくは特定性状の水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子を組み合わせて含有した、熱安定性、耐酸性および耐水絶縁性に優れた難燃性樹脂組成物および成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、安全な難燃剤として水酸化マグネシウム粒子や水酸化アルミニウム粒子を使用した難燃化処理技術が、有害なハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンの併用使用に代表される難燃化処理技術にとって代わるべく多くの技術が提案されてきた。しかし、これらの技術は後述のように熱安定性、耐酸性、耐水絶縁性、機械的強度、表面外観、射出成形した時のシルバーストリーク、経費性等の問題が総合的に解決されておらず、安全な難燃剤という評価を得ているわりにはハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンによる難燃化処理技術に十分にとって代わっていないのが現状である。

【0003】 ハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンの併用使用による樹脂の難燃化技術には、加工時に加工機械

(3)

特開平11-181305

3

を属する、火災時に有害なガスや腐食性のガスおよび大量の黒煙を発生する、あるいは用済みになって廃物として処理処理する時に毒性が問題となるなどの理由により安全な難燃剤である水酸化マグネシウム粒子や水酸化アルミニウム粒子を使用した技術に少しずつ移行してきた。水酸化マグネシウム粒子は分解開始温度が約340℃であり、しかも安全な難燃剤であるため合成樹脂類の難燃剤として使用されている。しかし、水酸化マグネシウム粒子はアルカリ性物質であるため、耐酸性に弱点があり、例えば水酸化マグネシウム粒子を多量に配合した樹脂組成物は長時間含炭酸水や酸性雨にさらされると表面に炭酸マグネシウム粒子や塩基性炭酸マグネシウム粒子等が析出し表面を白粉化させ、成形品外観を損なうという問題がある。

【0004】例えば特開平2-55746号公報、特開平8-259224号公報、特公平9-2585052号公報および特公平8-2540354号公報には上記の白粉化の問題を解決する技術が提案された。しかし本発明者らの研究によると上記の技術によっても白粉化の問題を十分に解決できない場合が多いことが判明してきた。例えばポリプロピレンに難燃用途として使用例の多い1/12インチや1/16インチの厚みのシートでUL94V-Eの難燃規格においてV-0を取得するには、2mmではポリプロピレン100重量部に対し水酸化マグネシウム粒子を180重量部以上、1.5mmでは200重量部以上の配合が必要であり、このような多量配合の組成においては、白粉化防止には上記の技術のみでは役立たないということが判明した。

【0005】一方熱安定性については、合成樹脂類に水酸化マグネシウム粒子を充填するのみでも合成樹脂類の熱安定性は低下するが、本発明者らの研究によると、水酸化マグネシウム粒子中に不純物として鉄やマンガン等の重金属化合物が含まれると、それらが夾雑物としてばかりでなく、固溶体として含有されている場合でも樹脂の熱劣化をさらに促進することが判明した。また難燃剤用途での水酸化マグネシウム粒子と水酸化アルミニウム粒子の価格を比較すると、水酸化マグネシウム粒子は水酸化アルミニウム粒子よりかなり高価なため、水酸化マグネシウム粒子を多量に用いることは経済的でないという問題もあった。

【0006】一方水酸化アルミニウム粒子は安価で耐酸性に優れる有用な難燃剤である。しかし、水酸化アルミニウム粒子を難燃剤として合成樹脂類に充填すると熱安定性が水酸化マグネシウム粒子が充填された場合よりさらに悪いという問題や、約170~195℃で射出成形できる合成樹脂類に水酸化アルミニウム粒子を単独で用いるとシルバーストリークが成形品の表面に著しく発生するという問題がある。

【0007】合成樹脂類に水酸化マグネシウム粒子や水酸化アルミニウム粒子が充填されると合成樹脂類の熱安

4

定性が低下することは前記のとおりであるが、水酸化マグネシウム粒子や水酸化アルミニウム粒子中にFe、Mnを始めCu、Co、Cr、V、Ni等の重金属化合物が微量であっても、夾雑物や固溶体の形で含まれていると合成樹脂類の熱安定性がさらに低下する問題があることも本発明者らの研究により明らかになった。

【0008】また難燃剤利用の水酸化マグネシウム粒子や水酸化アルミニウム粒子には製法に起因して水溶性のナトリウム塩が含まれる場合がある。水溶性のナトリウム塩は水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムにNa換算で約500ppm以上含まれていると樹脂組成物の耐水絶縁性を著しく低下させるが同時に前記の耐酸性（成形品表面の白粉化）もさらに悪化させる問題がある。

【0009】合成樹脂類の難燃処理化技術としては、水酸化マグネシウム粒子や水酸化アルミニウム粒子のような金属水酸化物を利用した技術が特公昭54-6057号公報、特公昭54-19018号公報、特公昭54-8499号公報、特開昭54-26837号公報、特開昭54-64545号公報、特開昭62-131052号公報、特開昭63-159473号公報、特開昭61-168644号公報、特開平2-265969号公報、特開昭52-121058号公報等で開示されている。

【0010】しかしながら本発明で用いる特定された水酸化マグネシウム粒子や水酸化アルミニウム粒子の必須要件である平均2次粒子径、BET法による比表面積、鉄化合物やマンガン化合物等の重金属化合物の含有量、水溶性ナトリウム塩のNa含有量、BET法による比表面積/ブレン法による比表面積の比の全てに関して特定された物を併用使用した例は示されていない。前記の特公および特開の中で、特公昭54-6057号公報および特開昭52-121058号公報には水酸化マグネシウム粒子と水酸化アルミニウム粒子の併用使用例が示されている。

【0011】しかし特公昭54-6057号公報では、水酸化マグネシウム粒子や水酸化アルミニウム粒子の特定が全くなされていないし、特開昭54-121058号公報では、水酸化アルミニウム粒子径は20~100μm、水酸化マグネシウム粒子径は40~150μmと特定されているがそれ以外の要件は全く特定されていない。また前記特許公開および公告公報にはいずれも、水酸化マグネシウム粒子と水酸化アルミニウム粒子を併用使用した場合における成形品の熱安定性、耐酸性、耐水絶縁性および射出成形した場合のシルバーストリークに関しての記載がなされていない。

【0012】特公昭54-6057号公報では、水酸化アルミニウム粒子と水酸化マグネシウム粒子の金属水酸化物混合物を熱可塑性樹脂に対して40重量%以上配合し、さらに上記配合比の熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して酸化カルシウム粒子を10重量部以下配合し

(4)

特開平11-181305

5

たことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提案されている。しかしながらこの提案でも前記したように、水酸化アルミニウム粒子や水酸化マグネシウム粒子の平均2次粒子径、BET法による比表面積、Fe、Mnのような重金属化合物の含有量、水溶性ナトリウム塩のNaの含有量、BET法による比表面積対ブレン法による比表面積の比などの問題があるが、前記提案ではこれらの問題について全く言及していない。

【0013】さらに前記提案では難燃性を向上させるために、酸化カルシウム粒子を熱可塑性樹脂に充填することが提案されているが、酸化カルシウム粒子の充填には以下の問題がある。酸化カルシウム粒子は水酸化マグネシウム粒子に比べて水に対する溶解度が高い。このようなものを充填した樹脂組成物の成形品を多湿な場所や水中に長時間放置しておくと、酸化カルシウム粒子が空中または水中に存在する炭酸根と反応し炭酸カルシウムや塩基性炭酸カルシウムとなりこれらが成形品表面に析出し、成形品外観を損なうという問題がある。

【0014】特開昭52-121058号公報では、ポリプロピレンを主成分とする熱可塑性樹脂に、水酸化マグネシウム粒子と水酸化アルミニウム粒子を併用使用し、耐水絶縁性に優れた樹脂組成物が提案され、またこの樹脂組成物に炭素数14~18の脂肪酸またはその脂肪酸のII族またはIII族の金属塩を併用添加して耐水絶縁性をさらに改良した樹脂組成物が提案されている。しかし、前記提案では使用する水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子の粒子径が前記したとおり極めて大きく、その上これら粒子の他の性状や特性について何等の記述もない。

【0015】以上説明したように水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子を併用使用した合成樹脂類の従来の難燃化処理技術は、十分に特定された水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムを併用使用していなかったために、熱安定性、耐酸性、耐水絶縁性、機械的強度、表面外観、シルバーストリーク、経済性等のいずれかに1つ以上の問題点を有していたが、それらの問題を総合的に解決する技術は示されていなかった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水酸化マグネシウム粒子や水酸化アルミニウム粒子を使用した合成樹脂類の難燃化処理技術においては、熱安定性、耐酸性、耐水絶縁性、機械的強度、表面外観、シルバーストリークおよび経済性を総合的に満足する技術を提供することを目的とする。

【0017】

【発明を解決するための手段】本発明によれば、前記本発明の目的は、(A)合成樹脂100重量部、(B)水酸化マグネシウム粒子20~150重量部および(C)水酸化アルミニウム粒子20~150重量部よりなる難燃性樹脂組成物であって、該水酸化マグネシウム粒子お

6

よび該水酸化アルミニウム粒子は、いずれも下記(i)~(v)条件を満足する粒子であることを特徴とする難燃性樹脂組成物により達成されることが見出された。

(i)マイクロトラック法により測定された平均2次粒子径が $0.4 \sim 4 \mu\text{m}$

(ii)BET法による比表面積が $1 \sim 15 \text{m}^2/\text{g}$

(iii)鉄化合物およびマンガン化合物の合計含有量が金属に換算して $[\text{Fe} + \text{Mn}]$ 、 $200 \text{ppm}$ 以下

(iv)BET法による比表面積/ブレン法による比表面積の割合が $1 \sim 4$

(v)水溶性のナトリウム塩の含有量が、ナトリウム金属換算で $500 \text{ppm}$ 以下。

【0018】本発明においては、前記(i)~(v)の要件を満足する2種の粒子、つまり水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子を組み合わせる使用することによって目的が達成され、これら粒子を単独で使用した場合には目的は達成されない。以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0019】本発明における水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子はいずれも、マイクロトラック法で測定された平均2次粒子径が $0.4 \sim 4 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.6 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であり、BET法による比表面積が $1 \sim 15 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $3 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ であり、BET法による比表面積対ブレン法による比表面積が $1 \sim 4$ 、好ましくは $1 \sim 3$ のもので2次凝集がほとんどないかあるいは少ないものが成形品の機械的強度や表面外観を良好に維持するために用いられる。また本発明の水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子はそれぞれ、不純物として鉄化合物およびマンガン化合物の合計量が金属(Fe+Mn)として換算して $200 \text{ppm}$ 以下、好ましくは $100 \text{ppm}$ 以下のものである。

【0020】本発明の水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子は前記したように不純物として金属換算の合計量(Fe+Mn)が前記範囲であるが、さらに好ましいのは、コバルト化合物、クロム化合物、銅化合物、バナジウム化合物およびニッケル化合物の含有量も含めて重金属化合物の金属としての含有量が、前記範囲であることが望ましい。すなわち、水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子はいずれも、金属として(Fe+Mn+Co+Cr+Cu+V+Ni)合計含有量が $200 \text{ppm}$ 以下、好ましくは $100 \text{ppm}$ 以下であるのが一層有利である。

【0021】さらに本発明では不純物として水溶性のナトリウム塩の含有量がNa換算で $500 \text{ppm}$ 以下、好ましくは $300 \text{ppm}$ 以下、最も好ましくは $100 \text{ppm}$ 以下の水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子が成形品の優れた耐水絶縁性および耐酸性を維持するために用いられる。

【0022】本発明において使用する水酸化マグネシウ

10

20

30

40

50

7  
ム粒子および水酸化アルミニウム粒子中の水溶性のナトリウム塩の含有量が、前記範囲よりも多い場合には、次のような手段により、その含有量を減らすことができる。すなわち、合成された粒子または表面処理した粒子を乾燥する前に、充分に脱水処理するかあるいは脱水処理後にさらに水洗処理して、乾燥することにより、ナトリウム塩含有量の少ない粒子を得ることができる。この脱水処理および水洗処理は、1回に限らず、数回繰返して実施することができる。

【0023】本発明の水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子は難燃剤としてそのまま樹脂に配合することができるが、表面処理剤で処理して使用することができる。かかる表面処理剤としては、例えば高級脂肪酸類、カップリング剤、(シラン系、チタネート系、アルミニウム系)およびアルコールリン酸エステル類からなる群から選ばれた少なくとも1種が上げられる。これら表面処理は水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子の一方または両方の粒子に対し10重量%以下、好ましくは5重量%以下の表面処理剤を用いに行われる。

【0024】表面処理剤として好ましく用いられる物を例示すれば次のとおりである。ステアリン酸、エルカ酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ヘベニン酸等の炭酸数10以上の高級脂肪酸類；前記高級脂肪酸のアルカリ金属塩、オルトリン酸とオレイルアルコール、ステアリンアルコールなどのモノまたはジエステルまたは両者の混合物であって、それらの酸型またはアルカリ金属塩またはアルミン塩等のリン酸エステル類；ビニルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン(2-メトキシエトキシ)シラン、ガンマ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ガンマ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベータ(アミノエチル)-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベータ(アミノエチル)-ガンマ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ベータ(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ガンマ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤類；イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルバイロフオスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、イソプロピルトリデニルベンゼンスルホンチタネート等のチタネート系カップリング剤類；アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤類；

【0025】本発明では水酸化マグネシウム粒子表面をケイ素化合物、ホウ素化合物およびアルミニウム化合物

の群から選ばれた少なくとも1種により耐酸性被覆され、必要に応じて付加的に前記高級脂肪酸類、チタネートカップリング剤、シランカップリング剤、アルミニートカップリング剤、アルコールリン酸エステル類の群から選ばれた少なくとも1種以上の表面処理剤で表面処理された水酸化マグネシウム粒子を用いることにより、さらに高い耐酸性の樹脂組成物を得ることができる。

【0026】前記耐酸性被覆剤として、ケイ素化合物としては、メタケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸ナトリウムのようなケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、オルトケイ酸カリウムのようなケイ酸カリウム、水ガラス；ホウ素化合物としては、四ホウ酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム、四ホウ酸カリウム、メタホウ酸カリウム；アルミニウム化合物としてはオルトアルミン酸ナトリウム、メタアルミン酸ナトリウムのようなアルミン酸ナトリウム、オルトアルミン酸カリウム、メタアルミン酸カリウムのようなアルミン酸カリウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、リン酸アルミニウムのような鉱酸のアルミニウム塩等が挙げられる。

【0027】これらの耐酸性被覆剤は水酸化マグネシウム粒子に対し2重量%以下で被覆される。2重量%以上で被覆しても特に耐酸性が向上する訳でもなく、また湿式により表面処理した後の脱水濾別の作業性が悪化し問題であるので2重量%以下が好ましい。水酸化アルミニウム粒子は耐酸性に優れるため本発明では特に上述の耐酸性被覆剤で処理する必要はない。

【0028】本発明では前記の水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子は、合成樹脂類100重量部に対しそれぞれ20~150重量部、好ましくは25~125重量部の範囲で用いられ、両者の合計は40~300重量部、好ましくは50~250重量部の範囲で用いられる。水酸化マグネシウム粒子と水酸化アルミニウム粒子の合計量が40重量部以下であると難燃性が不十分であり、300重量部以上であると機械的強度に問題が生じる恐れがある。

【0029】本発明の難燃性組成物には、赤リン粉末、シリコンまたは炭素粉末を難燃助剤として配合することができる。赤リン粉末は、混練時や成形時およびその他加熱された時フォスフィンガスの発生が少ない安定化赤リン粉末を使用することが好ましい。安定化赤リン粉末としては熱硬化性樹脂被覆赤リン、オレフィン被覆赤リン、酸化チタン被覆赤リン、チタンアルミニウム複合物被覆赤リン等を挙げることができる。

【0030】炭素粉末としてはカーボンブラック、黒鉛、活性炭を用いることができる。カーボンブラックとしてはオイルファーネス法、ガスファーネス法、チャンネル法、アセチレン法のものを用いることができる。シリコンとしてはシリコン樹脂、シリコングリース、シリコンゴム、シリコン油を用いることができ

(6)

特開平11-181305

10

る。これらの難燃助剤は合成樹脂類100重量部に対し、好ましくは0.1~30重量部、さらに好ましくは0.5~20重量部の範囲で用いられる。

【0031】本発明の水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子が配合される合成樹脂は、通常、成形品として使用されるものであればよく、その例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、ポリブテン、ポリ・4-メチルペンテン-1等の如きC2~C8のオレフィン(α-オレフィン)の重合体もしくは共重合体、これらオレフィンとジエンとの共重合体類、エチレン-アクリレート共重合体、ポリステレン、ABS樹脂、AAS樹脂、AS樹脂、MBS樹脂、TPO樹脂、エチレン酢ビコポリマー樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、メタクリル樹脂等の熱可塑性樹脂が例示できる。

【0032】さらに、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂およびEPDM、ブチルゴム、イソブレンゴム、SBR、NIR、ワレタンゴム、アタジエンゴム、アクリルゴム、シリコンゴム等の合成ゴムを例示することができる。

【0033】これらの合成樹脂のうち、特に好ましいものは水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子による難燃効果、熱安定性、耐酸性、耐水絶縁性、および機械的強度保持特定のバランスに優れたポリオレフィンまたはその共重合体であり、具体的には、ポリプロピレンホモポリマー、エチレンプロピレン共重合体の如きポリプロピレン系樹脂、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、EVA(エチレンビニルアセテート樹脂)、EEA(エチレンエチルアクリレート樹脂)、EMA(エチレンアクリル酸メチル共重合体樹脂)、EAA(エチレンアクリル酸共重合体樹脂)、超高分子量ポリエチレンのようなポリエチレン系樹脂、およびポリブテン、ポリ・4-メチルペンテン-1等のC2~C6のオレフィン(α-エチレン)の重合体もしくは共重合体である。

【0034】なお、本発明で使用する合成樹脂類は製造方法によって限定されるものではなく、例えばポリオレフィンの重合触媒としては、チーグラ-法、チーグラ-ナッタ法、メタロセン法、フリーデルクラフト法、フィリップス法等いかなるものであっても良い。本発明の組成物において合成樹脂類、水酸化マグネシウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、難燃助剤の配合、充填、成形の方法には特別の制約はなく、これらを均一に混合し、充填、成形できる手段であればいずれの手段をも採用できる。例えば上記各成分および他の添加剤を予め混合した後、オープンロール、単軸または二軸押出機、ハンバリーミキサー等によって熔融混練すればよい。得られた樹

脂組成物の成形方法にも特別の特約はなく、例えば射出成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、回転成形、インフレーション成形等の成形方法が例示される。

【0035】前記した本発明の難燃性樹脂組成物は、200℃以下、好ましくは170~195℃の範囲の温度で成形することにより、目的が達成された優れた特性を有する難燃性樹脂成形品が得られる。

【0036】本発明の難燃性樹脂組成物には、通常添加される各種の添加剤、補強剤、充填剤等を本発明の目的を害しない範囲で加えることができる。これらの一部を次に例示する。酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、金属不活性化剤、滑剤、着色剤、遮核剤、発泡剤、脱臭剤、リトボン、木粉、ガラス繊維、繊維状水酸化マグネシウム、繊維状塩基性硫酸マグネシウム、珪酸カルシウム、アルミナ、ガラス粉、グラファイト、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、炭素繊維、グラファイト繊維、シリコンカーバイド繊維、ポリマーアロイ相溶化剤等の添加剤、充填剤、補強剤。

【0037】前記ポリマーアロイ相溶化剤の具体例としては、無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン樹脂、無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブタジエン樹脂、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性EPR、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、カルボキシル変性ポリエチレン、エポキシ変性ポリスチレン/PMMA、ポリステレン-ポリイミドブロックコポリマー、ポリステレン-ポリメクリル酸メチルブロックコポリマー、ポリステレン-ポリエチレンブロックコポリマー、ポリステレン-アクリル酸エチルグラフトコポリマー、ポリステレン-ポリブタジエングラフトコポリマー、ポリプロピレン-エチレン-プロピレン-ジエングラフトコポリマー、ポリプロピレン-ポリアミドグラフトコポリマー、ポリアクリル酸エチル-ポリアミドグラフトコポリマー等が例示される。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。各例中のBET法による比表面積、平均2次粒子径、ブレン法による比表面積Fe、Mn等の重金属の分析、水溶性ナトリウム塩のNaの分析、シルバーストリークの測定方法を以下に説明する。

【0039】(1) BET法による比表面積：湯浅アイオニクス(株)の12検体全自動表面測定装置マルチン-12で測定した。

【0040】(2) 平均2次粒子径：Leed & Norrup Instruments Company社のマイクロトラックを使用して測定した。

【0041】(3) ブレン法による比表面積：IS R 5201-1964により測定した。ただし空隙率は水酸化マグネシウム粒子の場合0.715、水酸化アルミニウム粒子の場合は0.783としてそれに相当する試料量を測定した。

(7)

特開平11-181305

11

【0042】(4) Fe, Mn, Cu, Co, Cr, V, Ti の分析: ICP-MS法 (Inductively Coupled Plasma-mass spectrometry) または原子吸光法により測定した。

【0043】(5) 水溶性のナトリウム塩のNaの分析: 水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子の試料10gを30℃のイオン交換水100ml中で90時間攪拌し溶出したナトリウムを原子吸光法により測定した。

【0044】(6) 耐酸性試験: 以下に示す表面白化の試験を耐酸性試験として評価した。厚さ1/8インチのUL94VE法用のテストピース1本を500mlのイオン交換水中に完全に浸漬し、炭酸ガスを水中に吹き込みながら24℃で48時間放置した後水中より取り出した。取り出されたサンプルの表面白化の程度を目視により下記の1～5級のランク付けをして評価した。

- 1級 全く表面白化現象なし
  - 2級 かすかに表面白化現象あり
  - 3級 少し表面白化現象あり
  - 4級 かなり表面白化現象あり
  - 5級 全面に著しく表面白化現象あり
- 3級以上が実用的な防白化性があることを意味し特に2級以上であることが望ましい。

【0045】(7) 難燃性: UL94VE法、UL94HB法または酸素指数法 (JIS K 7201) により測定した。

【0046】(8) 降伏点引張強さ: JIS K 7113により測定した。ただしポリプロピレンは50mm/分、EVAは200mm/分の試験速度で測定した。

【0047】(9) 熱安定性: ポリプロピレンはUL94VE法の厚さ1/12インチのテストピースを半分の長さにはサミで切断し、ギアオープン中に150℃で吊り下げて熱酸化劣化し粉化するまでの日数を調べた。

【0048】(10) 耐水絶縁性: ポリプロピレンは4辺がハサミで切断された各辺が10cmの正方形で、厚さ2mmの直方体からなるテストピースを、95℃のイオン交換水中に48時間浸漬した後取り出して30℃のイオン交換水中に15分間浸漬した。その後テストピースを水中より取り出して紙タオルで表面の水分を拭き取り、23℃±2℃、50%RHの状態調節を15分間行った。このテストピースを同じ状態調節下で、タケダ理研工業 (株) のTR8401を用いて体積固有抵抗を測定し、耐水絶縁性のデータを得た。ただしEVAのテストピースは70℃のイオン交換水に168時間浸漬した。その他はポリプロピレンと同じ条件で測定した。

【0049】(11) 成形品表面のシルバーストリーク: 日精樹脂工業 (株) の射出形成機FS120S18ASEで厚さ2.1mm、直径50mmの円盤を射出成形した。この円盤に発生したシルバーストリークの程度

12

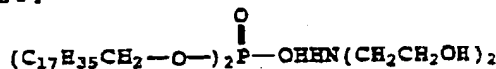
を目視により下記の1～5級にランク付けした。3級以上が実用上問題のないシルバーストリークの発生の程度であり、特に2級以上であることが望ましい。

- 1級 全くシルバーストリークなし
- 2級 かすかにゲート付近にシルバーストリークあり
- 3級 少しシルバーストリークあり
- 4級 全面にかなりシルバーストリークあり
- 5級 全面に著しいシルバーストリークあり

【0050】実施例1～4、比較例1～13

10 表1および表2に示す水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子のうちA-I、X-I、B-I、Y-Iは水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子に対し3重量%のステアリン酸ソーダを用い80℃の温水中で30分間攪拌し表面処理した。A-I、B-Iは十分に脱水し、その後水洗、乾燥、粉碎した。X-I、Y-Iは脱水せずに蒸発乾固した。A-II、X-II、B-IIまたはY-IIは、ステアリン酸エステルジエタノールアミン塩;

【化1】



のジエステル90%と

【0051】

【化2】



のモノエステル10%の混合品をA-II、X-II、B-IIまたはY-IIに対し2.5重量%を用いて80℃の温水中で表面処理した。表面処理後A-IIおよびB-IIは十分に脱水し乾燥粉碎した。X-IIおよびY-IIは脱水せずに蒸発乾固し粉碎した。

【0052】A-IIIまたはX-IIIは1Nの塩酸で解重合された3号水ガラスをA-IIIまたはX-IIIに対しS<sub>1</sub>O<sub>2</sub>換算で0.5重量%の量で80℃の温水中で表面被覆した。この水懸濁液中にトリエタノールアミン溶媒で溶解されたイソプロピルトリイソアロイルチタネートをA-IIIまたはX-IIIに対し2重量%加え付加的に表面処理した。B-III、Y-IIIは水ガラス処理はしなかったがその他はA-III、X-IIIと同じ方法で表面処理した。表面処理後A-III、X-III、B-III、Y-IIIは十分に脱水脱溶媒し、水洗、乾燥、粉碎した。

【0053】表面処理後の粉体物性を表2に示す。ただしNa含有量、平均2次粒子径、BET法による比表面積、ブレン法による比表面積、BET法による比表面積/ブレン法による比表面積、Mg(OH)<sub>2</sub>含有量およびAl(OH)<sub>3</sub>含有量は表面処理前と後で分析値に変化があったので記載したが、それ以外の項目の分析値には表面処理前と後でほとんど変化がなかったので特

50

(8)

特開平11-181305

13

14

に記しなかった。

【0054】このようにして表面処理された水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子を92重量部の衝撃グレードポリプロピレンと8重量部のEVA (VA含有量25%のEVA)と0.25重量部のイルガノックス1010 (チバガイギー社製)と0.25重量部のDLTP (吉富製薬社製)と混合し2軸押出機で180℃で混練しコンパウンドペレットを得た。実施例4および比較例11~13は赤リン粉末とカーボンブラック粉末を追加した。これらのコンパウンドペレットを120℃で2時間熱風乾燥後射出成形し表3および表4に示す各試験項目のテストピースを得、各試験を行った。結果を表3および表4に示す。

\*【0055】

なお、表3、表4の a : 水酸化マグネシウム粒子

b : 水酸化アルミニウム粒子

c : 赤リン (燐化学製のノーバエクセル140)

d : カーボンブラック (オイルファーネス法FEF)

を示す。

【0056】試験の結果実施例においては、難燃性、熱安定性、耐酸性、耐水絶縁性、降伏引張強度、シルバーストリークの全てに何の問題も生じなかった。一方比較例においてはこれら試験項目のうち1つ以上の問題を生じた。

【0057】

\*【表1】

試験名	水酸化マグネシウム						水酸化アルミニウム					
	A-I	A-II	A-III	X-I	X-II	X-III	B-I	B-II	B-III	Y-I	Y-II	Y-III
平均2次粒子径 (μm)	0.93	1.3	0.61	4.65	0.94	0.36	0.70	1.1	1.3	7.2	0.72	1.3
BET法比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	5.5	3.1	9.4	3.8	13	25	6.0	5.0	4.7	2.0	8.0	5.0
レーン法比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	3.3	1.5	3.8	2.2	3.4	3.3	3.4	3.0	1.7	1.1	9.5	1.5
BET法比表面積/レーン法比表面積	1.7	2.1	2.5	1.7	3.8	7.6	2.4	1.8	2.8	1.8	2.3	3.3
Mg (OH) <sub>2</sub> または Al (OH) <sub>3</sub> 含有量 (%)	99.75	99.47	99.80	93.97	99.62	99.45	99.61	99.70	99.59	99.65	99.67	99.68
CaO (%)	0.04	0.17	0.05	1.31	0.05	0.05	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
CO <sub>2</sub> (%)	0.19	0.15	0.11	4.15	0.10	0.10	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Na (%)	0.002	0.002	0.002	0.02	0.02	0.100	0.005	0.005	0.005	0.100	0.100	0.100
Fe (%)	0.001	0.006	0.007	0.28	0.05	0.008	0.008	0.004	0.004	0.025	0.03	0.03
Mn (%)	0.001	0.003	0.002	0.025	0.02	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003
Cu (%)	0.0001	0.0001	0.0001	0.006	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.005	0.005
V (%)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Co (%)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Ni (%)	0.0001	0.0001	0.0001	0.008	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Cr (%)	0.0001	0.0001	0.0001	0.005	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

【0058】

\*【表2】

試験名	水酸化マグネシウム						水酸化アルミニウム					
	A-I	A-II	A-III	X-I	X-II	X-III	B-I	B-II	B-III	Y-I	Y-II	Y-III
平均2次粒子径 (μm)	0.95	1.4	0.65	4.80	0.98	0.99	0.74	1.2	1.4	7.7	0.75	1.4
BET法比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	5.1	3.0	9.0	3.5	12	23	7.6	5.1	4.4	1.8	7.6	4.7
レーン法比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	3.7	1.9	4.7	2.7	3.7	3.9	3.8	3.6	2.3	1.5	3.9	2.0
BET法比表面積/レーン法比表面積	1.4	1.6	1.9	1.3	3.2	5.9	2.0	1.4	1.9	1.2	1.9	2.4
Mg (OH) <sub>2</sub> または Al (OH) <sub>3</sub> 含有量 (%)	97.15	97.37	97.60	90.97	97.53	97.25	97.01	97.58	97.35	96.65	97.55	97.46

【0059】

【表3】



(9)

特開平11-181305

15

15

	配合 (a, bは表面処理品) 重量部	耐熱性 UL94	熱安定性 日	耐酸性 級	耐水絶縁性 $\Omega \cdot \text{cm}$	降伏点 引張強度 $\text{kgf}/\text{mm}^2$	シルバー ストリーク 級
実施例1	a: A-I 80	1/8174VE	35	1	$1 \times 10^{15}$	1.95	1
	b: B-I 80	V-0					
比較例1	a: A-I 160	V-0	30	4	$1 \times 10^{15}$	1.93	1
比較例2	b: B-I 160	V-0	22	1	$8 \times 10^{14}$	1.91	5
比較例3	a: X-I 80	V-0	2	4	$1 \times 10^8$	1.30	4
	b: Y-I 80						
比較例4	a: なし	規格外	110	1	$1 \times 10^{10}$ 以上	2.80	1
	b: なし						
実施例2	a: A-II 95	1/1214VE	30	1	$5 \times 10^{14}$	1.80	1
	b: B-II 95	V-0					
比較例5	a: X-II 95	V-0	1	4	$5 \times 10^{10}$	1.33	4
	b: Y-II 95						
比較例6	a: A-II 190	V-0	25	4	$5 \times 10^{14}$	1.78	1
比較例7	b: B-II 190	V-0	17	1	$2 \times 10^{14}$	1.75	5

【0060】

\* \* 【表4】

	配合 (a, bは表面処理品) 重量部	耐熱性 UL94または 酸架指数	熱安定性 日	耐酸性 級	耐水絶縁性 $\Omega \cdot \text{cm}$	降伏点 引張強度 $\text{kgf}/\text{mm}^2$	シルバー ストリーク 級
実施例3	a: A-III 125	酸架指数	25	1	$2 \times 10^{14}$	1.69	2
	b: B-III 125	38					
比較例8	a: A-III 250	38	20	4	$2 \times 10^{14}$	1.66	1
比較例9	b: B-III 250	37.5	14	1	$1 \times 10^{14}$	1.64	5
比較例10	a: X-III 125	38	1	4	$5 \times 10^{13}$	1.14	5
	b: Y-III 125						
実施例4	a: A-I 25	1/8174VE 合格	60	1	$2 \times 10^{15}$	2.38	1
	b: B-I 25						
	c: 8						
	d: 2						
比較例11	a: X-I 25	合格	8	3	$1 \times 10^{11}$	1.75	2
	b: Y-I 25						
	c: 8						
	d: 2						
比較例12	a: A-I 50	合格	55	3	$2 \times 10^{15}$	2.35	1
	c: 8						
	d: 2						
比較例13	b: B-I 50	合格	46	1	$1 \times 10^{15}$	2.34	3
	c: 8						
	d: 2						

【0061】実施例5および比較例14～16

下記の樹脂組成物を調整し下記表5の実験を行った。水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子は表面処理せずに用いた。

100重量部 エチレン酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル25%含有)

75重量部 水酸化マグネシウム粒子; A-I、X-II

I

75重量部 水酸化アルミニウム粒子; B-I、Y-II

I

3重量部 ステアリン酸亜鉛

2重量部 DCP (ディクミンパーオキシド)

1重量部 シランカップリング剤(日本ユニカ A-172)

1重量部 イルガノックス1010

【0062】テストピース作成法

単軸混練押出機で120℃で混練。圧縮成形機で120℃で5分子偏成形後、180℃で15分架橋して厚さ2mmおよび1/8インチの板を得た。得られた板より表

50 5の各試験のテストピースを作成し、表5の試験を行っ

(10)

特開平11-181305

17

18

た。

熱安定性：厚さ2mmの架橋された板より幅25mm、長さ100mmのテストピースを得て、実施例1と同様に熱安定性試験を行った。

引張強度：JIS K 7113の2号試験片のテスト\*

\*ピースを得て、試験速度200mm/minで測定した。

【0063】

【表5】

	a:水酸化 マグネシウム b:水酸化 アルミニウム	難燃性	熱安定性	耐酸性	耐水絶縁性	降伏点 引張強度
		UL94HB	日	級	$\Omega \cdot \text{cm}$	kgf/mm <sup>2</sup>
実施例5	a:A-I b:B-I	合格	45	1	$1 \times 10^{14}$	1.35
比較例14	a:X-III b:Y-III	合格	2	5	$1 \times 10^9$	0.85
比較例15	a:A-I	合格	41	5	$1 \times 10^{14}$	1.33
比較例16	b:B-I	合格	35	1	$5 \times 10^{13}$	1.34

## 【0064】実施例6

下記(1)～(3)の樹脂組成物を調整し、実施例1と同様にテストピースを作成し、それぞれの難燃性を評価した。その結果、いずれのテストピースもUL94-V E法で1/16インチの難燃性はV-0であった。

(1) 100重量部 ナイロン12 (比重1.02の射出成形グレード)

95重量部 実施例3の水酸化マグネシウム粒子

95重量部 実施例3の水酸化アルミニウム粒子

0.5重量部 酸化防止剤 (チバガイギー社製; イルガノックス1098)

(2) 100重量部 高密度ポリエチレン

110重量部 実施例1の水酸化マグネシウム粒子

110重量部 実施例1の水酸化アルミニウム粒子

0.25重量部 酸化防止剤 (チバガイギー社製; イルガノックス1010)

1重量部 シリコン樹脂パウダー (東レダウコーニング社のDC47081)

(3) 80重量部 P.S樹脂 (MFI: 4g/10分の耐衝撃グレード)

10重量部 ナイロン12 (比重1.02の射出成形グレード)

10重量部 SEB樹脂 (旭化成タフテックM1943)

50重量部 実施例3の水酸化マグネシウム粒子

50重量部 実施例3の水酸化アルミニウム粒子

10重量部 赤リン (燐化学製; ノーバエクセル140)

8重量部 カーボンブラック (オイルファーンズ法 FEF)

0.5重量部 酸化防止剤 (チバガイギー社製; イルガノックス1010)

## 【0065】実施例7

下記組成物を調整し、オープンロールで70℃で素練りを行い、それを1日後に160℃で30分間加硫を行

い、厚さ1/8インチの板を得た。得られた板よりUL94VE試験用の厚さ1/8インチのテストピースを作成した。このテストピースについて、UL94VEの試験を行った。試験の結果、難燃性はV-1であった。

## 20 【0066】組成

100重量部 EPDMゴム (エチレン/プロピレン比=50/50モル)

85重量部 実施例1の水酸化マグネシウム粒子

85重量部 実施例1の水酸化アルミニウム粒子

3重量部 ティクミルパーオキサイド

0.5重量部 ポリ(2,2,4-トリメチル-1,2ジヒドロキノリン)

1重量部 シランカップリング剤 (日本ユニカ製; A-172)

1重量部 ステアリン酸

1重量部 イオウ

## 30 【0067】実施例8

下記組成物を調整し、約30℃でニーダーで混練し、混練されたものを90℃で15分間硬化させ、厚さ1/8インチの板を得た。得られた板によりUL94VE試験用の厚さ1/8インチテストピースを作成した。このテストピースについて、UL94VEの試験を行った。試験の結果、難燃性はV-0であった。

## 【0068】組成

40 100重量部 エポキシ樹脂 (比重1.17)

60重量部 実施例1の水酸化マグネシウム粒子

60重量部 実施例1の水酸化アルミニウム粒子

5重量部 赤リン (燐化学製; ノーバエクセル140)

1重量部 カーボンブラック (オイルファーンズ法 FEF)

10重量部 硬化剤 (チバガイギー製; HY951)

3重量部 ステアリン酸

0.2重量部 酸化防止剤 (チバガイギー社製; イルガノックス1010)

## 50 【0069】

( 11 )

特開平 1 1 - 1 8 1 3 0 5

19

20

【発明の効果】本発明では特定された性状の水酸化マグネシウム粒子および水酸化アルミニウム粒子を併用使用するため、熱安定性、耐酸性、耐水絶縁性、機械的強度、表面外観のいずれにも問題がなくまた経済的な難燃\*

\*性樹脂組成物および成形体が提供される。また本発明の樹脂組成物を用いれば、約 170℃～195℃で射出成形することにより成形品の表面にシルバーストリークの現れない成形品が提供できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 吉井 誠  
香川県坂出市林田町4285 協和化学工業株式会社研究開発部内